

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

J1017 U.S. PTO
10/054424
01/22/02

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 07014582 A

(Issued as Japanese Patent 2,513,418)

(43) Date of publication of application: 17. 01. 95

(51) Int. Cl
H01M 4/62
H01M 4/02
H01M 10/40

(21) Application number: 05175929

(71) Applicant: NEC CORP

(22) Date of filing: 24. 06. 93

(72) Inventor:
TABUCHI JUNJI
SHOHATA NOBUAKI
NUMATA TATSUJI

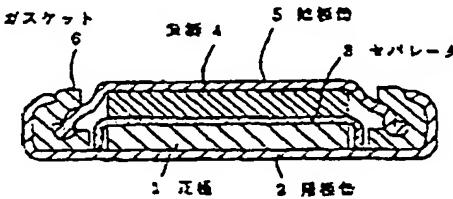
(54) ELECTRODE BLACK MIX AND NONAQUEOUS
ELECTROLYTIC BATTERY

(57) Abstract:

PURPOSE: To prepare a black mix for a battery electrode, whose electron conductivity is reduced, and provide a nonaqueous electrolytic battery whose internal resistance is reduced by the use of the black mix.

CONSTITUTION: A black mix for a battery electrode contains as positive electrode active material a manganese dioxide or lithium transition metal oxide, and as a positive electrode electroconductivity giving agent a carbonaceous material containing carbon nanotube or carbonaceous material containing carbon nanotube including metal ions is added to this black mix. The resultant is used as a black mix for the battery electrode.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO



(10) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特許公報 (B2)

(11) 特許番号

第2513418号

(45) 発行日 平成8年(1996)7月3日

(24) 登録日 平成8年(1996)4月30日

(51) Int.Cl.
H01M 4/62
4/02
10/40

識別記号

序内請求番号

F I

H01M 4/62
4/02
10/40基準表示箇所
Z
C
Z

請求項の数4(全5頁)

(21) 出願番号 特願平5-175829
(22) 出願日 平成5年(1993)8月24日
(85) 公開番号 特開平7-14582
(43) 公開日 平成7年(1995)1月17日

(73) 等許権者 000004237
日本電気株式会社
東京都港区芝五丁目7番1号
(72) 発明者 田淵 周次
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気
株式会社内
(72) 発明者 正岡 伸明
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気
株式会社内
(72) 発明者 植田 達治
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気
株式会社内
(74) 代理人 弁理士 楢野 千恵子
監査官 鈴木 正紀

(54) 【発明の名称】 電池電極合剤および非水電解液電池

(57) 【各請求の範囲】

【請求項1】 正極活性質、パインダーおよび導電付与剤を含む電池電極合剤において、導電付与剤がカーボンナノチューブを含有する炭素質材料または金属イオン内包カーボンナノチューブを含有する炭素質材料であることを特徴とする電池電極合剤。

【請求項2】 正極活性質が二酸化マンガンまたはリチウム遷移金属酸化物である請求項1記載の電池電極合剤。

【請求項3】 請求項1記載の電池電極合剤とリチウムを吸収できる負極と非水溶媒電解液を具備することを特徴とする非水電解液電池。

【請求項4】 リチウムを吸収できる負極が、金属リチウム、リチウム合金、リチウムをインクーカレートまたはドープできる炭素質材料、導電性高分子材料のいずれ

かである請求項3記載の非水電解液電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、特に内部抵抗を小さくでき充放電時に発生する電池電圧降下を改善した電池電極合剤とそれを用いた非水電解液電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 リチウム一次電池としては、負極に金属リチウム、正極に二酸化マンガンを用いたものが広く用いられている。この正極活性質は、テフロンなどのパインダーと導電付与剤であるアセチレンブラックが混合されて電池電極合剤となり、実用に供されている。また、近年小型密閉二次電池として注目されているリチウムイオン二次電池は、正極としてリチウムコバルト酸化物(LiCoO₂)を用い、負極としてグラファイトない

3
しは非晶質炭素を用いている。この場合の正極活性物質も特開平4-249860号公報に示されたようなポリフッ化ビニリデン（PVDF）をバインダーとし、導電付与剤としてグラファイトを用いている。上記の二酸化マンガンやリチウムコバルト酸化物は、優れた電池活性物質であるが、電子導電性が低く、導電付与剤を混合しなければ、電池に起きた場合内部抵抗が大きくなり、実用的ではない。そのためアセチレンブラックなどを導電付与剤として混合している。アセチレンブラックなどは優れた導電付与剤であるが、非常に小さな粒径を有しているために、いくつかの粒が数珠つなぎにならうようなストラクチャーと呼ばれる二次構造をとることによって導電性を付与している。ところが、粒と粒の間に若干の接触抵抗があるためグラファイトの塊の導電率より小さなものになっていた。

【0003】ところで、最近新しい炭素材料としてカーボンナノチューブの名前で知られるようにならう新しい炭素材料がある。この新炭素材料は、グラファイト状炭素原子面を丸めた円柱が1個、または数個入れ子状に配列した纖維構造で、その長さ方向は数μmから数十μmで、その直径がナノメートルオーダーの極めて微小な物質である。これまで直径がミクロンサイズ以上の炭素繊維は古くから知られていたが、直径がナノメートル領域のチユーブは、1991年の報告「ネイチャー誌（Nature）」1991年、第354巻、第56ページ～第58ページに明らかにされた。カーボンナノチューブの電気的性質については、フィジカルレビュー誌「フィジカルレビュー・レターブル（Physical Review Letter）」、1992年、第68巻、第1579ページ～第1581ページに明らかにされている。しかしながらこの材料は完全に単離されていないため、実際の導電率は明らかにされていなかった。従って、このカーボンナノチューブ含有炭素材料が電池電極材料の導電付与剤として機能するかどうか明らかなにされていなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】これまで述べてきたような電池電極合剤は、正極活性物質が十分な電子導電性を有していないために導電付与剤を添加していたが、充放電時の電池電圧の低下が起こり電池としての性能が十分に生かされていない。本発明の目的は、以上の問題点を改善した、電池の内部抵抗を低減した電池電極合剤とこれを用いた非水電解液電池を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は既報研究の結果、電池電極合剤中の導電性を付与する炭素材料として、チューブ状の形態の新しい構造の炭素繊維、即ちカーボンナノチューブを含む炭素材料、ないしは金属イオンを内包させたカーボンナノチユーブを含有せる炭素材料を用いて正極電池電極合剤を構成し、電子導電性を高めた電池電極合剤とこれを用いた内部抵抗を低

減した非水電解液電池を得るに至った。

【0006】即ち本発明は、正極活性物質、バインダーおよび導電付与剤を含む電池電極合剤において、導電付与剤がカーボンナノチューブを含有する炭素材料または金属イオン内包カーボンナノチユーブを含有する炭素材料であることを特徴とする電池電極合剤である。ここで、正極活性物質は二酸化マンガンまたはリチウム遷移金属酸化物であることが望ましい。また本発明によれば、上記の電池電極合剤とリチウムを吸収できる負極と非水溶媒電解液を具備することを特徴とする非水電解液電池が提供される。ここでリチウムを吸収できる負極は、金属リチウム、リチウム合金、リチウムをインターライドまたはドープできる炭素質材料、導電性高分子材料のいずれかであることが望ましい。

【0007】本発明に用いるカーボンナノチューブの製造には、圧力100トールから500トールのヘリウム等の気中に設置した二本のグラファイト棒間に直流放電を発生させることによって作製した直徑50オングストロームから100オングストロームのチューブ状組織を持つ炭素物質即ちカーボンナノチューブ、またはこれを原料としてリチウム等の金属イオンを内包させて得られるものを用いる。この方法で得られるカーボンナノチューブは、一般に他の炭素質、例えばグラファイトや非晶質炭素との混合物である。カーボンナノチューブとグラファイトの存在比率は電子顕微鏡による評価で判定できる。本発明者らはナノチューブの量として、電子顕微鏡像の面積から求めた体積（V_v）と、その他のグラファイトの体積（V_g）との総和の比、即ちV_v/（V_v+V_g）で表したとき、30%以上のカーボンナノチューブを含む炭素質材料が時に有効であることを見い出した。カーボンナノチューブの量が30%未満ではカーボンナノチューブの効果が明らかに現れず電池電極合剤としての特性に問題が生じる。カーボンナノチューブにリチウム等の金属元素を内包させるには、先に述べた方法で作製したカーボンナノチューブを含有せる炭素質材料にリチウム金属等をアルゴンなど不活性気流中で混合し、100°C～200°Cで熱処理し反応させるか、空気中リチウム等の金属元素を含有する炭素質材料を混合するなどして、最高400°C程度の温度で熱処理し反応させる。

【0008】次に本発明に用いる正極活性物質について述べる。本発明になる正極電極合剤は、市販の二酸化マンガンを用いるか、リチウム遷移金属酸化物であるLi_xC₆O₂あるいはLi_xNiO₂で示される化学式のリチウム酸化物を用い、これにさきに述べた方法で作製したナノチューブ含有炭素質材料を内包したナノチューブ含有炭素質材料、およびバインダーを添加混ぜた正極電極合剤を用いることを特徴とする。Li_xC₆O₂あるいはLi_xNiO₂の作製方法は既報で述べてあるが、即ち出発原料としてリチウム、

ニバールト、ニッケルの炭酸塩ないしは水酸化物を所定の量混入し、熱処理することによって作製する。これにカーボンナノチューブないしはリチウム等の金属を内包させたカーボンナノチューブを含有せる炭素質材料を1重量%から20重量%とバインダーとを添加混入し、正極電極合剤とする。金属内包ナノチューブ含有炭素材をリチウム塗化物に添加することによって、電極としての導電率が向上する。ここで用いられるバインダーとしては、テフロン等のフッ素系樹脂や、デンプン、熱可塑性樹脂等、従来用いられているものの中から適宜選択される。

【0005】次に本発明の負極活性質について述べる。リチウム一次電池を構成する場合には金属リチウム箔を用いる。また、リチウムイオン二次電池を構成する場合には、ビッチ系銀鉛化炭素質、例えば大阪ガス製のメンカーボンマイクロビーズ（MCM3）などを用いる。

【0010】以上のように作製した正極、負極を用いて作製した非水電解液電池の構成の一例について、図1を参照して説明する。電池の構成には正極1、負極2、セパレータ3、非水電解液、集電体としての陰極カ2および陰極缶3がある。セパレータ3は特に限定されないが、織布、硝子繊維、多孔性合成樹脂等でよい。例えばポリオレフィン系の多孔膜が薄膜でかつ大面積化、膜強度や耐圧抗の面で適当である。支持電解質としては、LiClO₄、LiPF₆、LiBF₄、LiAsF₆、CF₃SO₃Li等があげられる。電解液の有機溶媒としては、通常よく用いられるものでよく、例えば、カーボネート類、塩素化炭化水素類、ニーテル類、ケトン類、二トリル類などである。電池の構成には集電体、総線板等の構成部品があるが、特に限定されるものではない。要するに角型、ペーパー型、積層型、円筒型など種々の形状に応じて選択すればよい。

【0011】

【作用】本発明の電池電極合剤は、正極活性質として用いる二酸化マンガン、リチウム遷移金属塗化物等に導電付与剤としてカーボンナノチューブ含有炭素材ないしは全素イオン内包カーボンナノチューブ含有炭素材を添加混合しておいたために、電子導電性が向上する。本発明で用いるカーボンナノチューブの構造は、グラファイトシートを丸めた管状構造を単位としており、炭素6員環以外の構造を含んでいない完全性の高いものである。またカーボンナノチューブの中心部には直径数オングストローム以上の中空の円筒空間を有している。この中空の円筒空間は炭素の強度を6員環構造で囲まれているために構造安定性が高く安定である。純方向の結合はグラファイトと同様の結合になっており、その結合力は極めて高く、熱圧力や機械的強度にも優れている。またカーボンナノチューブの構造からわかるように、カーボンナノチューブの軸方向の充填密度はきわめて良好であるため、アセチレンブラックのようなナノメートルサイズの

微粉末と同じ径サイズであるが、導電性が向上できることが期待である。そのため、電池電極合剤の抵抗が低くでき、電池に組んだ場合、放電時の初期電圧低下が小さく抑えられることになる。

【0012】

【実施例】以下に、本発明の実施例について説明する。
実施例1

カーボンナノチューブ含有炭素材の作製には500tロードのヘリウム充満気で陰極として直径20mmの炭素棒を使用し、陽極として直径10mmの炭素棒を使用して直流放電させることにより作製した。炭素質材料中のカーボンナノチューブとそれ以外のグラファイトの含まれ割合は、透過電子顕微鏡像から全体量に対するナノチューブの体積の比を求め、含有されるカーボンナノチューブの量とした。実施例で使用したカーボンナノチューブの充填比率は約60%であった。市販の電解二酸化マンガン（三井金属工業製）0.94gとテフロン粉末0.01gとカーボンナノチューブ含有炭素材0.05gを混合、混練し、ステンレス丸棒で厚さ0.9mmのシート状に加工した。作製したシートを直径17mmの円板状に打ち抜き、これを正極とした。金属リチウムを負極とし、ポリブロピレン製セパレーターと、プロビレンカーボネートに過塩素酸リチウムを1mol/lの濃度となるように調整した電解液を用いて図1に示すようなコイン型セルを作製した。コイン型電池の大きさは直径23mm、厚さ2.0mmである。

【0013】実施例2

カーボンナノチューブにリチウムを内包させるには、実施例1で述べた方法で作製したカーボンナノチューブ含有炭素材にリチウム金属をアルゴンなど不活性気流中でメノウの丸棒で混合し、100°C~200°Cで熱処理する。内包されたリチウムの量は、明らかではないが、リチウムが含まれることを透過電子顕微鏡によって確かめた。この後、実施例1と同じ割合で二酸化マンガンとテフロン粉末とリチウム内包カーボンナノチューブを混合し、実施例1と同様にシートを作製した。また、実施例1と同様にしてコイン型電池を作製した。

【0014】比較例1

実施例1と同じ二酸化マンガン0.94gとテフロン粉末0.01gを用い、カーボンナノチューブ含有炭素材の代わりにアセチレンブラック（昭和電工製）0.05gを混合、混練し、ステンレス丸棒で厚さ0.9mmのシート状に加工した。また、実施例1と同様にしてコイン型電池を作製した。

【0015】実施例1、2と比較例1で作製したシートについて、それぞれ直流4探針法で抵抗率を求めた。また、試作したコイン型電池の内部抵抗については、1kHz、10mVの交流電圧を印加させ、その時のインピーダンスの実数部を電池の内部抵抗とした。その結果を次の表1に示す。

[0016]
[表1]

	シートの抵抗率 (Ω・cm)	コイン型電池の 内部抵抗(Ω)
実施例1	1. 3	3. 8
実施例2	0. 9	3. 7
比較例1	2. 3	4. 6

10

[0017] 表1から明らかのように、カーボンナノチューブおよび金属イオン内包カーボンナノチューブは導電付与剤として有効に機能する。また、試作したコイン型電池はいずれも正常に作動した。

[0018] 実施例3

正極活性質として、Li : C = O₂を作製した。原料として炭酸リチウムを1. 06モル、酸化コバルトをC = O₂に換算して1. 02モルを秤量、混合し、600℃で2時間焼成し、空気中、900℃で12時間焼成して作製した。この酸化物を粉碎し、粒径を粒度分布で1μコーカー10μmの範囲にその95%が納まるように分级した。この粉末粉末0. 94gに対して、実施例1で述べた方法で作製したカーボンナノチューブ含有炭素材0. 05g、テフロン粉末0. 01gを混合した。実施例1と同様にして正極合剤シートを作製した。負極はピッチ系無鉛化炭素であるメンカーボンマイクロビーズ(MCM-B、大阪ガス製)0. 99gとテフロン粉末0. 01gを混合、混練し、正極と同様にしてシートを作製した。正極合剤シートと負極合剤シートそれから両枚状にシートを打ち抜き、それぞれを正極、負極とした。電解液はエチレンカーボネートとジニチルカーボネートを体積比50%、50%を含む混合溶媒に1モル濃度のし：PF₆を溶解したものを用いた。セパレーターとしては25μmのポリブロビレン多孔膜を用いた。図1にその構造を示す。

[0019] 比較例2

カーボンナノチューブ含有炭素材料の代わりにグラファイト粉末(三素化成製)0. 05gを用いて、正極合剤シートを作製したほかは、実施例3と同様にしてコイン型電池を組み立てた。実施例3と比較例2の正極合剤シートの直流4探針法で測定した抵抗率を求めた。また、コイン型電池の1kHzの周波数で10mVの信号

電圧で測定したインピーダンスの実数部を内部抵抗とした。これらの結果を次の表2に示す。

[0020]

[表2]

	シートの抵抗率 (Ω・cm)	コイン型電池の 内部抵抗(Ω)
実施例3	1. 1	3. 1
比較例2	3. 6	8. 3

10

[0021] 表2のリチウムイオン二次電池においてもカーボンナノチューブの導電付与剤の効果が明らかである。

[0022] なお、実施例3では正極活性質としてLi : C = O₂を用いたが、その他のリチウムイオン二次電池の正極材料として期待されるLiNiO₂、LiMn₂O₄、Li₁Mn₂O₄などを用いても、実施例3と同様の効果が得られるることは明白である。また、上記実施例ではコイン型電池を用いて行った例を示したが、電池の形状が特に規定されるものではない。要するに角型、ベーパー型、積層型、円筒型など種々の形状においても本発明の効果が現れるることは明白である。

[0023]

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、カーボンナノチューブないしは金属を内包させたカーボンナノチューブを含むカーボン材料を導電付与剤として用いた電池電極合剤とすることにより、内部抵抗を低減化し、充放電時に発生する電池電圧低下を改善した非水電解液電池が提供できる。従って、その工業的価値はきわめて大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による非水電解液電池の一実施例の断面図である。

【符号の説明】

- 1 正極
- 2 電極缶
- 3 セパレーター
- 4 負極
- 5 電極缶
- 6 ガスケット

2001 8:58 AM FR 445536#53425

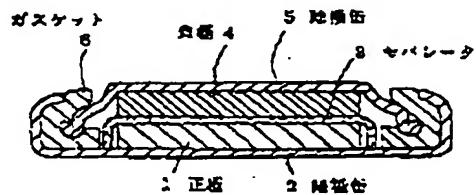
6174217099 TO 919787452188
RE:KTONA PATENT, INC.

P.07
h:480
J.06.06

(5)

特許2513418号

【図1】



-5-

2001-06-06 4-16

** TOTAL PAGE.07 **

TRANSLATION

[Title of the Invention] Battery Electrode Black Mix And
Nonaqueous Electrolytic Battery

[What is Claimed is]

[Claim 1] A black mix for a battery electrode containing a positive electrode active material, a binder, and a conductivity giving agent, characterized in that said conductivity giving agent is a carbonaceous material containing a carbon nanotube or a carbonaceous material containing a carbon nanotube containing metallic ions.

[Claim 2] A black mix for a battery electrode according to Claim 1, wherein said positive electrode active material is a manganese dioxide or a lithium transition metal oxide.

[Claim 3] A nonaqueous electrolytic battery having a black mix for a battery electrode stated in Claim 1, a negative electrode for occluding lithium, and a nonaqueous solvent electrolyte.

[Claim 4] A nonaqueous electrolytic battery according to Claim 3, wherein said negative electrode for occluding lithium is either of a carbonaceous material for intercalating or doping metallic lithium, lithium alloy, or lithium and a conductive macromolecular material.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Field of Application]

The present invention relates particularly to a black

mix for a battery electrode that the internal resistance can be reduced and a battery voltage drop caused at the time of charge or discharge is improved and a nonaqueous electrolytic battery using it.

[0002]

[Description of the Prior Art]

A lithium primary battery using metallic lithium for a negative electrode and manganese dioxide for a positive electrode is widely used. This positive electrode active material is mixed with a binder such as Teflon and acetylene black which is a conductivity giving agent so as to form a black mix for a battery electrode and put into practical use. A lithium ion secondary battery noticed as a small sealed secondary battery in recent years uses lithium cobalt oxide (LiCoO_2) for a positive electrode and graphite or amorphous carbon for a negative electrode. The positive electrode active material in this case also uses polyvinylidene fluoride (PVDF) as a binder and graphite as a conductivity giving agent as indicated in Japanese Patent Application Laid-Open 4-249860. The aforementioned manganese dioxide and lithium cobalt oxide are excellent battery active materials, though the electron conductivity is low and the internal resistance when they are incorporated in a battery is increased unless a conductivity giving agent is mixed and they are not practical. Therefore, acetylene black is mixed as a

conductivity giving agent. Acetylene black is an excellent conductivity giving agent. However, its particle diameter is very small, so that the use of a secondary structure which is called structure such that several particles are tied in a row provides conductivity. Meanwhile, a slight contact resistance exists between particles, so that the conductivity is made smaller than the conductivity of a lump of graphite.

[0003]

On the other hand, there is a new carbon material known as a name of carbon nanotube developed in recent years. The new carbon material has a fiber structure that one or several cylinders that the graphite-shaped carbon atom surface is rounded are arranged in a nested state, and the length is within the range from several μm to several tens μm , and the diameter is very small such as the order of nanometer. Carbon fibers with a diameter of microns or more have been known from long ago, though tubes with a diameter of the order of nanometer are disclosed in the report in 1991, "Nature Journal, 1991, Vol. 354, pp. 56 to 58". The electrical characteristics of the carbon nanotube are described in Physical Review Journal, "Physical Review Letter Journal, 1992, Vol. 68, pp. 1579 to 1581". However, this material is not isolated perfectly, so that the actual conductivity is not made clear. Therefore, whether a carbonaceous material

containing carbon nanotube functions as a conductivity giving agent for an electrode material of a battery or not is not made clear.

[0004]

[Problems that the Invention is to Solve]

The black mix for a battery electrode mentioned above is added with a conductivity giving agent because the positive electrode active material has not sufficient electron conductivity. However, the voltage of the battery drops during charge or discharge and the performance as a battery is not utilized fully. An object of the present invention is to solve the aforementioned problems and provide a black mix for a battery electrode that the internal resistance of the battery is reduced and a nonaqueous electrolytic battery using it.

[0005]

[Means of Solving the Problems]

The inventors, as a result of an earnest research, have obtained a nonaqueous electrolytic battery that a black mix for an electrode of a positive electrode battery is structured by using, as a carbon material for giving conductivity in the black mix for a battery electrode, carbon fibers having a new structure in a tube-shape, that is, a carbonaceous material containing a carbon nanotube or a carbonaceous material containing a carbon nanotube containing metallic ions, and the electron conductivity

thereof is reduced, and the internal resistance using it is reduced.

[0006]

Namely, the present invention is a black mix for a battery electrode characterized in that in the black mix for a battery electrode containing a positive electrode active material, a binder, and a conductivity giving agent, the conductive giving material is a carbonaceous material containing a carbon nanotube or a carbonaceous material containing a carbon nanotube containing metallic ions. In this case, the positive electrode active material is preferably manganese dioxide or lithium transition metal oxide. Further, according to the present invention, a nonaqueous electrolytic battery characterized in that it has a negative electrode for occluding the aforementioned black mix for a battery electrode and lithium and a nonaqueous solvent electrolyte is provided. In this case, the negative electrode for occluding lithium is preferably either of a carbonaceous material for intercalating or doping metallic lithium, lithium alloy, or lithium and a conductive macromolecular material.

[0007]

For manufacture of a carbon nanotube used in the present invention, a carbon material having a tube-shape tissue with a diameter of 50 Å to 100 Å prepared by causing DC charge between two graphite bars installed in a helium

atmosphere at pressure of 100 Torr to 500 Torr, that is, carbon nanotube or a one obtained by including metallic ions such as lithium using it as a raw material. The carbon nanotube obtained by this method is a mixture of, generally another carbon material, for example, a mixture with graphite or amorphous carbon. The existence ratio of the carbon nanotube and graphite can be decided by evaluation of an electron microscope. The inventors find that when the nanotube amount is expressed by a ratio of the volume (V_n) obtained from the area of an electron microscope image to the total of the volume (V_n) and the volume (V_g) of the other graphite, that is, $V_n/(V_n+V_g)$, a carbonaceous material containing 30% or more carbon nanotube is particularly effective. When the carbon nanotube amount is less than 30%, the effect of the carbon nanotube does not appear clearly and a problem is imposed in the characteristic as a black mix for a battery electrode. To allow the carbon nanotube to contain a metallic element such as lithium, a lithium metal is mixed in the carbonaceous material containing carbon nanotube, which is prepared by the aforementioned method, in an inactive gas flow such as argon and heat-treated and reacted at 100°C to 200°C or a metallic compound such as lithium nitride or lithium carbonate is mixed and heat-treated and reacted at a maximum of about 400°C.

[0008]

Next, the positive electrode active material used in the present invention will be described. The black mix for a positive electrode of the present invention is characterized in that manganese dioxide on sale is used or LiCoO₂, which is a lithium transition metal oxide or a lithium oxide expressed by a chemical formula of LiNiO₂, is used and a black mix for a positive electrode that a carbon material containing a nanotube prepared by the aforementioned method or a carbon material containing a nanotube containing metallic ions and a binder are added and mixed with it is used. To manufacture LiCoO₂ or LiNiO₂, a conventionally known method may be used. Namely, it is prepared by mixing and heat-treating carbonate of lithium, cobalt, and nickel or hydroxide in a predetermined amount as a start raw material. To it, a carbonaceous material of 1 wt% to 20 wt% containing a carbon nanotube or a carbon nanotube containing a metal such as lithium and a binder are added and mixed and a black mix for a positive electrode is prepared. When a carbon material containing a nanotube containing a metal is added to lithium oxide, the conductivity as an electrode is improved. The binder used here is properly selected from fluorine resin such as Teflon, starch, and thermoplastic resin which are conventionally used.

[0009]

Next, the negative electrode active material of the

present invention will be described. To structure a lithium primary battery, metallic lithium foil is used. To structure a lithium ion secondary battery, a pitch series graphitized carbon material, for example, mesocarbon microbeads (MCMB) manufactured by Osaka Gasu is used.

[0010]

An example of the constitution of a nonaqueous electrolytic battery prepared using a positive electrode and a negative electrode prepared by the aforementioned method will be explained by referring to Fig. 1. The battery is composed of a positive electrode 1, a negative electrode 4, a separator 3, a nonaqueous electrolyte, an anode can 2 as a current collector, and a cathode can 5. The separator 3 is not particularly limited and it may be woven cloth, fiber glass, or porous plastic resin. For example, a polyolefin series porous film is a thin film in a large area and the film strength and film resistance are proper respectively. As a support electrolyte, LiClO₄, LiPF₆, LiBF₄, LiAsF₆, and CF₃SO₃Li may be cited. An organic solvent of an electrolyte may be a one which is generally used and for example, carbonate, chlorinated hydrocarbon, ether, ketone, and nickel may be cited. The battery is composed of components such as the current collector and insulating plate and they are not particularly limited.

[0011]

[Operation of the Invention]

The black mix for a battery electrode of the present invention is formed by adding and mixing a carbon material containing a carbon nanotube or a carbon material containing a carbon nanotube containing metallic ions as a conductivity giving agent with manganese dioxide and lithium transition metal oxide used as a positive electrode active material, so that the electron conductivity is improved. The unit of the carbon nanotube structure used in the present invention is a cylindrical structure that a graphite sheet is rounded and it is a highly complete structure containing no other structures other than a carbon six-membered ring. The central part of the carbon nanotube has a cylindrical hollow space with a diameter of several Å or more. The hollow cylindrical space is surrounded by a strong carbon six-membered ring, so that it has a highly stable structure and it is stable. The bonding in the axial direction is the same as the bonding of graphite, and the bonding power is extremely high, and the thermal stress and mechanical strength are also excellent. As the carbon nanotube structure shows, the electrical conductivity in the axial direction of the carbon nanotube is extremely satisfactory, so that although the diameter is the same as that of fine powder of nanometer size such as acetylene black, it can be expected to improve the conductivity. Therefore, the

resistance of the black mix for a battery electrode can be reduced and when it is incorporated into a battery, the initial voltage reduction at the time of discharge can be suppressed small.

[0012]

{Embodiments}

The embodiments of the present invention will be explained hereunder.

Embodiment 1

A carbon material containing a carbon nanotube is prepared by discharging a DC under the condition that a carbon bar with a diameter of 20 mm is used a cathode and a carbon bar with a diameter of 10 mm is used as an anode in a helium atmosphere at 500 torr. With respect to the rate of carbon nanotube to other graphite contained in the carbonaceous material, the volume ratio of nanotube to the whole amount is obtained from a transmission electron microscope as a carbon nanotube amount contained. The volume ratio of carbon nanotube used in the embodiment is about 60%. Electrolytic manganese dioxide (by Mitsui Kinzoku Kogyo) on sale of 0.94 g, Teflon powder of 0.01 g, and carbon material containing a carbon nanotube of 0.05 g are mixed and kneaded and processed in a sheet form with a thickness of 0.9 mm by a stainless steel round bar. The prepared sheet is punched in a circular form with a diameter of 17 mm and it is used as a positive electrode.

Metallic lithium is used as a negative electrode and by using a polypropylene separator and an electrolyte that perchlorate lithium is added to propylene carbonate so as to obtain a concentration of 1 mol/l, a coin-type cell as shown in Fig. 1 is prepared. The diameter of the coin-type cell is 23 mm and the thickness thereof is 2.0 mm.

[0013]

Embodiment 2

To make a carbon nanotube contain lithium, a carbon material containing a carbon nanotube prepared by the method described in Embodiment 1 is mixed with a lithium metal in an agate mortar in an inactive gas flow such as argon and heat-treated at 100°C to 200°C. Although the contained lithium amount is not clear, contained lithium is ascertained by the transmission electron microscope. Thereafter, manganese dioxide, Teflon powder, and carbon nanotube containing lithium are mixed at the same rate as that of Embodiment 1 and a sheet is prepared in the same way as with Embodiment 1. A coin-type cell is prepared in the same way as with Embodiment 1.

[0014]

Comparison Example 1

Manganese dioxide of 0.94 g and Teflon powder of 0.01 g in the same way as with Embodiment 1 and acetylene black (by Showa Denko) of 0.05 g instead of a carbon material containing a carbon nanotube are mixed and kneaded and

processed in a sheet form with a thickness of 0.9 mm by a stainless steel round bar. A coin-type cell is prepared in the same way as with Embodiment 1.

[0015]

For the sheets prepared in Embodiments 1 and 2 and Comparison Example 1, the specific resistance is obtained by the DC 4-probe method respectively. With respect to the internal resistance of the trial coin-type cells, an AC voltage of 10 mV is applied at 1 kHz and the real number part of the impedance at that time is decided as an internal resistance of the cells. The results are shown in Table 1 indicated below.

[0016]

[Table 1]

	Specific resistance of sheet ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Internal resistance of coin-type cell (Ω)
Embodiment 1	1.3	3.8
Embodiment 2	0.9	3.7
Comparison Example 1	2.3	4.5

[0017]

As Table 1 shows, the carbon nanotube and carbon nanotube containing metallic ions function effectively as a conductive giving agent. Further, the trial coin-type cells operate normally respectively.

[0018]

Embodiment 3

LiCoO_x is prepared as a positive electrode active material. As raw materials, lithium carbonate of 1.06 mol and cobalt oxide as reduced CoO of 1.02 mol are weighed and mixed, temporarily baked at 600°C for 2 hours, and calcined in the air at 900°C for 12 hours. This oxide is crushed and classified so that the particle diameters of 95% are controlled within the range from 1 µm to 10 µm in the particle size distribution. With this raw material powder of 0.94 g, a carbon material containing a carbon nanotube of 0.05 g prepared by the method described in Embodiment 1 and Teflon powder of 0.01 g are mixed. A positive electrode black mix sheet is prepared in the same way as with Embodiment 1. As a negative electrode, mesocarbon microbeads (MCMB, manufactured by Osaka Gasu) of 0.99 g which is a pitch series graphitized carbon material and Teflon powder of 0.01 g are mixed and kneaded, and a sheet is prepared in the same way as with the positive electrode. The positive electrode black mix sheet and negative electrode black mix sheet are punched in a circular form respectively as a positive electrode and a negative electrode. The electrolyte is prepared by dissolving LiPF₆ with a concentration of 1 mol in a mixed solvent containing ethylene carbonate and diethyl carbonate of volume % of 50% and 50%. As a separator, a porous polypropylene film with a thickness of 25 µm is used. Fig. 1 shows the constitution thereof.

[0019]

Comparison Example 2

Except that using graphite fine powder (by Mitsubishi Kasei) of 0.05 g instead of a carbon material containing a carbon nanotube, a positive electrode black mix sheet is prepared, a coil-type cell is assembled in the same way as with Embodiment 3. For the positive electrode black mix sheets prepared in Embodiment 3 and Comparison Example 2, the specific resistance is obtained by the DC 4-probe method respectively. The real number part of the impedance measured at a 100-mV signal voltage at a frequency of 1 kHz of the coin-type cells is decided as an internal resistance. The results are shown in Table 2 indicated below.

[0020]

[Table 2]

	Specific resistance of sheet ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Internal resistance of coin-type cell (Ω)
Embodiment 3	1.1	3.1
Comparison Example 2	3.6	8.3

[0021]

Also in the lithium ion secondary battery shown in Table 2, the effect of the conductivity giving agent of the carbon nanotube is clear.

[0022]

In Embodiment 3, LiCoO_2 is used as a positive electrode

active material. However, even when LiNiO_2 , LiMnO_2 , or LiMn_2O_4 , which is expected as another positive electrode material of the lithium ion secondary battery is used, it is clear that the same effect as that of Embodiment 3 will be obtained. Further, in the aforementioned embodiment, an example that coin-type cells are used is shown. However, the shape of a battery is not particularly limited. In short, it is clear that the effect of the present invention will be obtained also in various shapes such as the square type, paper type, lamination type, and cylinder type.

[0023]

[Effects of the Invention]

As mentioned above, according to the present invention, since a black mix for a battery electrode using a carbon material containing a carbon nanotube or a carbon nanotube containing a metal as a conductivity giving agent is used, a nonaqueous electrolytic battery that the internal resistance is reduced and the battery voltage drop caused at the time of charge or discharge is improved can be provided. Therefore, the industrial value is extremely large.

[Brief Description of the Drawings]

Fig. 1 is a cross sectional view of an embodiment of a nonaqueous electrolytic battery of the present invention.

[Description of Numerals]